Exercícios - Método variacional

Vinicius Aurichio [TA] , Krissia de Zawadzki [TA] ,

Considere o Hamiltoniano unidimensional definido pelo potencial

$$V(x) = \begin{cases} 0, |x| < a \\ \infty, |x| > a \end{cases} . \tag{1}$$

Discussão: Nós já vimos esse Hamiltoniano diversas vezes ao longo do curso. Ele define uma partícula quântica confinada num potencial para o qual a função de onda $|\Psi\rangle$ só não se anula na região $-a < x < a$. Nós sabemos resolver a equação de Schrodinger para esse problema e determinar quem é a função $\psi(x)$.

O método variacional é uma das coisas mais belas em Mecânica Quântica. Dele resultam ferramentas poderosas para resolver problemas quânticos, como a tão chamada Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*). Aqui, vamos motivar porque ele é importante. Suponha que você tenha um problema complicado para o qual resolver a equação de Schroedinger é algo deveras complicado ou quase impossível, seja analítica ou numericamente. O método variacional é a ”gambiarra” que os físicos encontraram para estimar a função de onda e a partir dela obter propriedades físicas, e é baseado em alguns postulados básicos.

Por exemplo, a energia do estado fundamental deve ser a menor energia possível para um sistema. Ao chutar uma função tentativa para a função de onda que é parametrizada por alguns parâmetros, se estes são escolhidos convenientemente, a função tentativa pode ser tomada como uma boa aproximação para a função de onda do sistema real. Melhorar a aproximação inicial variando a solução ou o conjunto de parâmetros é uma etapa a mais que pode ser tomada para se chegar a uma boa representação da função de onda original.

Problema 1

Estime a energia do estado fundamental a partir da função tentativa

$$\Psi(x) = \alpha(x^2 - a^2), \tag{2}$$

onde α é uma constante a ser determinada.

No caso, α é apenas a constante de normalização a ser determinada por

$$\begin{aligned} \int_{-a}^{a} dx\, \Psi^*(x)\, \Psi(x) = 1 \\ &= \alpha^2 \int_{-a}^{a} (x^2 - a^2)^2 dx \\ &= \alpha^2 \frac{16a^5}{15} \\ \alpha &= \sqrt{\frac{15}{16a^5}}. \end{aligned} \tag{3}$$

Para estimar a energia calculamos

$$E_{estimado} = \frac{\langle\Psi| H |\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} = \langle\Psi| H |\Psi\rangle \text{ , pois } \Psi \text{ está normalizado} \tag{4}$$

$$\begin{aligned}
\langle\Psi| H |\Psi\rangle &= \int_{-a}^{a} dx\, \Psi^*(x) \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\right) \Psi(x) \qquad (5) \\
&= \alpha^2 \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right) \int_{-a}^{a} dx (x^2 - a^2) * 2 \\
&= \alpha^2 \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right) 2 \left(\frac{x^3}{3} - a^2 x\right)\Big|_{-a}^{a} \\
&= \alpha^2 \frac{4\hbar^2 a^3}{3m} \\
E_{estimado} &= \frac{5\hbar^2}{4ma^2}
\end{aligned}$$

Compare com a solução exata para o estado fundamental do poço infinito de largura $2a$

$$E_{exato} = \frac{1^2\pi^2\hbar^2}{2m(2a)^2} \tag{6}$$

Problema 2

Estime a energia do estado fundamental a partir da função tentativa

$$\Psi(x) = \alpha(x^4 - a^4), \tag{7}$$

onde α é uma constante a ser determinada por normalização.
Novamente,

$$\begin{aligned}
\int_{-a}^{a} dx\, \Psi^*(x)\, \Psi(x) = 1 & \\
&= \alpha^2 \int_{-a}^{a} (x^4 - a^4)^2 dx \\
&= \alpha^2 \frac{64a^9}{45} \\
\alpha &= \frac{3\sqrt{5}}{8a^4\sqrt{a}}. \qquad (8)
\end{aligned}$$

Calculando a estimativa para a energia

$$E_{estimado} = \frac{\langle\Psi|\, H \,|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} = \langle\Psi|\, H \,|\Psi\rangle \tag{9}$$

$$\langle\Psi|\, H \,|\Psi\rangle = \int_{-a}^{a} dx\, \Psi^*(x) \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\right)\Psi(x) \tag{10}$$

$$= \alpha^2 \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right)\int_{-a}^{a} dx(x^4 - a^4) * 4 * 3 * x^2$$

$$= \alpha^2 \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right)\left(-\frac{32a^7}{7}\right)$$

$$E_{estimado} = \frac{45\hbar^2}{28ma^2} \tag{11}$$

Qual aproximação é melhor, a do exercício 1 ou 2?

Problema 3

Estime a energia do estado fundamental a partir da função tentativa

$$\Psi(x) = \alpha x(x^2 - a^2), \tag{12}$$

onde α é uma constante a ser determinada por normalização. Discuta o resultado.

Impondo a normalização da função de onda, segue que

$$\int_{-a}^{a} dx\, \Psi^*(x)\, \Psi(x) = 1$$

$$= \alpha^2 \int_{-a}^{a} x^2(x^2 - a^2)^2 dx$$

$$= \alpha^2 \frac{16a^7}{105}$$

$$\alpha = \frac{\sqrt{105}}{4a^3\sqrt{a}}. \tag{13}$$

Calculando a estimativa para a energia

$$E_{estimado} = \frac{\langle\Psi|\, H \,|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} = \langle\Psi|\, H \,|\Psi\rangle \tag{14}$$

$$\langle\Psi|\, H \,|\Psi\rangle = \int_{-a}^{a} dx\, \Psi^*(x) \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\right)\Psi(x) \tag{15}$$

$$= \alpha^2 \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right)\int_{-a}^{a} dx x(x^2 - a^2) * 3 * 2 * x$$

$$= \alpha^2 \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right)\left(-\frac{8a^5}{5}\right)$$

$$E_{estimado} = \frac{21\hbar^2}{4ma^2} \tag{16}$$

Esta energia não é próxima daquela encontrada para o estado fundamental, mas sim da energia de outro estado possível para uma particula na caixa. Qual estado é esse? Você esperava isso?

Considere o Hamiltoniano unidimensional definido pelo potencial

$$V(x) = \begin{cases} 0, |x| < a \\ V_0, |x| > a \end{cases}, \tag{17}$$

$V_0 > 0$.

Problema 4

Estime a energia do estado fundamental a partir da função tentativa

$$\Psi(x) = \alpha(x^2 - b^2), |x| < b \tag{18}$$

e α é a constante de normalização e b, um parâmetro variacional um parâmetro variacional, que é determinado por minimização da energia média esperada no estado Ψ[1]. Dica: encontre b antes de encontrar α.

Normalizando Ψ

$$\begin{aligned} \langle\Psi|\Psi\rangle &= \int_{-b}^{b} dx\, \Psi^*(x)\, \Psi(x) = 1 \\ &= \alpha^2 \frac{16b^5}{15}. \end{aligned} \tag{19}$$

$$\alpha^2 = \frac{15}{16b^5} \tag{20}$$

Nos próximos passos vamos assumir que $b > a$. Será fácil recuperar o resultado para $b < a$ e veremos que seria impossível minimizar a energia nesse segundo caso.

Calculando o valor esperado de H temos

$$\begin{aligned} \langle\Psi| H |\Psi\rangle &= \frac{-\hbar^2}{2m}\int_{-b}^{b} \Psi^* \frac{d^2}{dx^2}\Psi dx + \int_{-b}^{-a} \Psi^* V_0 \Psi dx + \int_{a}^{b} \Psi^* V_0 \Psi dx \\ &= \alpha^2 \frac{4\hbar^2 b^3}{3m} + 2V_0\alpha^2 \left(\frac{8b^5}{15} - \frac{a^5}{5} + \frac{2b^2a^3}{3} - b^4 a\right) \quad (21) \\ &= \frac{15V_0}{8}\left(\frac{2\hbar^2}{3V_0 ma^2}\left(\frac{a}{b}\right)^2 + \frac{8}{15} - \frac{1}{5}\left(\frac{a}{b}\right)^5 + \frac{2}{3}\left(\frac{a}{b}\right)^3 - \frac{a}{b}\right) \quad (22) \end{aligned}$$

Podemos agora definir

$$\mathcal{C} = \frac{2\hbar^2}{3V_0 ma^2} \qquad x = \frac{a}{b},\ 0 < x < 1$$

[1] Vejam que eu mudei a definição de Ψ. Dessa forma a se refere ao tamanho do poço e b à largura da função de onda

Com isso temos

$$E_{estimado} = \langle\Psi| H |\Psi\rangle = \frac{15V_0}{8}\left(\mathcal{C}x^2 + \frac{8}{15} - \frac{x^5}{5} + \frac{2x^3}{3} - x\right) \tag{23}$$

$$\frac{dE_{estimado}}{db} = \frac{dE_{estimado}}{dx}\frac{dx}{db} = \frac{15V_0}{8}\frac{-a}{b^2}\left(2\mathcal{C}x - x^4 + 2x^2 - 1\right)\left(\frac{-a}{b^2}\right) \tag{24}$$

Mínimo acontece para

$$2\mathcal{C}x = (x^2-1)^2 \tag{25}$$

Existe solução analítica para esta equação, mas não se preocupem em tentar obte-la! (ponha no wolfram que vocês entenderão). Uma análise gráfica mostra que sempre existe uma solução na região $0 < x < 1$. Se tivéssemos no caso $b < a$, não existiria contribuição do potencial e, olhando novamente a equação 21, teríamos que minimizar a função $5\hbar^2/8mb^2$, o que claramente não é possível.

Problema 4

Estime a energia do estado fundamental a partir da função tentativa

$$\Psi(x) = \alpha(x^2 - a^2), \tag{26}$$

e α é a constante de normalização e a, um parâmetro variacional um parâmetro variacional, que é determinado por minimização da energia média esperada no estado Ψ. Dica: encontre a antes de encontrar α.

Para determinarmos a, queremos calcular

$$\langle E\rangle = \frac{\langle\Psi| H |\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle}, \tag{27}$$

para o qual

$$\frac{d\langle E\rangle}{da} = 0. \tag{28}$$

Resolvendo o numerador

$$\begin{aligned}
\langle\Psi| H |\Psi\rangle &= \int_{-a}^{a} dx\, \Psi^*(x)\, -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi(x) + \int_{-\infty}^{-a} V_0\Psi^*(x)\Psi(x)dx + \int_{a}^{\infty} V_0\Psi^*(x)\Psi(x)dx \\
&= -\frac{\hbar^2}{2m}\int_{-a}^{a} dx\, 2\,\alpha^2\,(x^2-a^2) + V_0\int_{-\infty}^{-a}\alpha^2(x^2-a^2)^2dx + V_0\int_{a}^{\infty}\alpha^2(x^2-a^2)^2dx \\
&= -\frac{\hbar^2}{2m}2\alpha^2\left[\frac{x^3}{3} - a^2x\right]_{-a}^{a} + 2V_0\alpha^2\left[\frac{(-a)^5}{5} - \frac{2}{3}a^2(-a)^3 + a^4(-a)\right] \\
&= -\frac{\hbar^2}{2m}2\alpha^2\left(-\frac{4a^3}{3}\right) - \frac{16}{15}V_0\alpha^2a^5.
\end{aligned} \tag{29}$$

O denominador pode ser recuperado da primeira questão e é dado por

$$\begin{aligned}\langle\Psi|\Psi\rangle &= \int_{-a}^{a} dx\, \Psi^*(x)\, \Psi(x) \qquad\qquad = 1 \\ &= \alpha^2 \frac{16a^5}{15}.\end{aligned} \tag{30}$$

Segue que

$$\langle E\rangle = \frac{\hbar^2}{2m}\frac{5}{2a^2} - V_0. \tag{31}$$

$$\frac{d\langle E\rangle}{da} = -2\frac{\hbar^2}{2m}\frac{5}{2a^3} = 0. \tag{32}$$

Problema 5

Estime a energia do estado fundamental a partir da função tentativa

$$\Psi(x) = \alpha e^{-\gamma x^2}. \tag{33}$$

onde α é a constante de normalização e γ, um parâmetro variacional.

A constante de normalização pode ser obtida através da integral da função gaussiana em todo o espaço:

$$\begin{aligned}\langle\Psi|\Psi\rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \alpha^2 e^{-2\gamma x^2} dx \\ &= \alpha^2\sqrt{\frac{\pi}{2}}\frac{1}{\sqrt{\gamma}}.\end{aligned} \tag{34}$$

Encontrando o valor esperado da energia:

$$\begin{aligned}\frac{1}{\alpha^2}\langle\Psi|H|\Psi\rangle &= \frac{-\hbar^2}{2m}\left[\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\gamma x^2}\frac{d^2}{dx^2}e^{-\gamma x^2}\right] + V_0\int_{-\infty}^{-a} dx\, e^{-2\gamma x^2} + V_0\int_{a}^{\infty} dx\, e^{-2\gamma x^2} \\ &= \frac{-\hbar^2}{2m}\int_{-\infty}^{\infty} dx (2\gamma) e^{-2\gamma x^2}(2\gamma x^2 - 1) + V_0\int_{-\infty}^{-a} dx\, e^{-2\gamma x^2} + V_0\int_{a}^{\infty} dx\, e^{-2\gamma x^2} \\ &= \frac{-\hbar^2}{2m}\left[-2\gamma\sqrt{\frac{\pi}{2}}\frac{1}{\sqrt{\gamma}}\frac{1}{2}\right] + 2V_0\int_{a}^{\infty} dx\, e^{-2\gamma x^2} \\ &= \frac{-\hbar^2}{2m}\sqrt{\frac{\pi}{2}}\frac{1}{\sqrt{\gamma}}(-\gamma) + V_0\sqrt{\frac{\pi}{2}}\frac{1}{\sqrt{\gamma}}\text{erfc}(\sqrt{2\gamma}a).\end{aligned} \tag{35}$$

Segue que

$$\langle E\rangle = \frac{\hbar^2}{2m}(\gamma) + V_0\, \text{erfc}(\sqrt{2\gamma}a). \tag{36}$$

Para encontrarmos γ que minimiza a energia acima, precisamos fazer a derivada

$$\begin{aligned}
\frac{d\langle E\rangle}{d\gamma} &= 0 \\
&= \frac{\hbar^2}{2m} + V_0\frac{d}{d\gamma}\left[\mathrm{erfc}(\sqrt{2\gamma}a)\right] \\
&= \frac{\hbar^2}{2m} - V_0\sqrt{\frac{2}{\pi}}\frac{a}{\sqrt{\gamma}}e^{-2a^2\gamma} \\
\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{V_0 a}\sqrt{\frac{\pi}{2}} &= \frac{e^{-2a\gamma^2}}{\sqrt{\gamma}}
\end{aligned} \tag{37}$$

Problema 6

Estime a energia do estado fundamental a partir da função tentativa

$$\Psi(x) = \begin{cases} \alpha\sin(\gamma x), |x| < a \\ 0, |x| > a, \end{cases} \tag{38}$$

onde α é a constante de normalização e γ, um parâmetro variacional.

Encontrando o valor esperado da energia:

$$\begin{aligned}
\langle E\rangle &= \frac{-\hbar^2}{2m}\int_{-a}^{a} dx(-\gamma^2)\sin^2(\gamma x) \\
&= \frac{\hbar^2\gamma^2}{2m}\int_{-a}^{a} dx\,\frac{(1-\cos(2\gamma x))}{2} \\
&= \frac{\hbar^2\gamma^2}{2m}\left(a - \frac{\sin(2a\gamma)}{2\gamma}\right) \\
&= \frac{\hbar^2}{2m}\left(a\gamma^2 - \gamma\frac{\sin(2a\gamma)}{2}\right).
\end{aligned} \tag{39}$$

Encontrando γ para o qual

$$\begin{aligned}
\frac{d\langle E\rangle}{d\gamma} &= 0 \\
&= -2a\frac{\cos(2a\gamma)}{\gamma} + \frac{\sin(2a\gamma)}{2\gamma^2}
\end{aligned} \tag{40}$$

Problema 7

Estime a energia do átomo de hidrogênio a partir da função tentativa

$$\Psi(r,\theta,\phi) = \alpha\exp(-\gamma r)$$

O hamiltoniano do átomo de hidrogênio em coordenadas esféricas é

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu r}\frac{\partial^2(r\ )}{\partial r^2} + \frac{L^2}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{r}$$

Pela normalização encontramos

$$\langle\Psi|\Psi\rangle = \int d\Omega \int_0^{+\infty} |\alpha|^2 e^{-2\gamma r} r^2 dr \tag{41}$$
$$= 1 \tag{42}$$
$$|\alpha|^2 = \frac{\gamma^3}{\pi} \tag{43}$$

Calculando o valor esperado do hamiltoniano

$$\begin{aligned} H|\Psi\rangle &= -\frac{\hbar^2}{2\mu r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}\left(r\alpha e^{-\gamma r}\right) + \frac{L^2}{2\mu r^2}\left(\alpha e^{-\gamma r}\right) - \frac{e^2}{r}\alpha e^{-\gamma r} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2\mu}\alpha\gamma^2 e^{-\gamma r} + \left(\frac{\hbar^2\alpha\gamma}{\mu} - e^2\alpha\right)\frac{e^{-\gamma r}}{r} \end{aligned} \tag{44}$$

$$\begin{aligned} E_{estimado} = \langle\Psi| H |\Psi\rangle &= |\alpha|^2 \int d\Omega \int_0^{+\infty} dr\, r^2 e^{-2\gamma r}\left(\frac{-\hbar^2\gamma^2}{2\mu} + \frac{\hbar^2\gamma}{\mu r} - \frac{e^2}{r}\right) \\ &= \frac{\hbar^2\gamma^2}{2\mu} - e^2\gamma \end{aligned} \tag{45}$$

Minimizando $E_{estimado}$

$$\begin{aligned} \frac{dE_{estimado}}{d\gamma} &= 0 \\ &= \frac{\hbar^2\gamma}{\mu} - e^2 \end{aligned} \tag{46}$$
$$\gamma = \frac{\mu e^2}{\hbar^2} = \frac{1}{a_0} \tag{47}$$

$$E^{min}_{estimado} = \frac{\hbar^2\left(\frac{\mu e^2}{\hbar^2}\right)^2}{2\mu} - e^2\left(\frac{\mu e^2}{\hbar^2}\right) = -\frac{1}{2}\frac{\mu e^4}{\hbar^2} = -\frac{1}{2}\text{Ha} \tag{48}$$

Problema 8

Estime a energia do átomo de hidrogênio a partir da função tentativa

$$\Psi(r,\theta,\phi) = \alpha(1 - r/a),\ r < a$$

Pela normalização encontramos

$$|\alpha|^2 = \frac{15}{2\pi a^3} \tag{49}$$

$$H|\Psi\rangle = -\frac{\hbar^2}{2\mu r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}\left(r\alpha(1-r/a)\right) + \frac{L^2}{2\mu r^2}\left(\alpha(1-r/a)\right) - \frac{e^2}{r}\alpha(1-r/a)$$
$$= \frac{\hbar^2}{2\mu r}\alpha\frac{2}{a} + -\frac{e^2\alpha}{r}\left(1-\frac{r}{a}\right) \tag{50}$$
$$E_{estimado} = \langle\Psi|H|\Psi\rangle = |\alpha|^2\int d\Omega\int_0^a dr\, r^2\left(1-\frac{r}{a}\right)\left(\frac{\hbar^2}{\mu r a} - \frac{e^2}{r} + \frac{e^2}{a}\right)$$
$$= \frac{5}{2}\left(\frac{2\hbar^2}{\mu a^2} - \frac{e^2}{a}\right) \tag{51}$$

Minimizando $E_{estimado}$

$$\frac{dE_{estimado}}{da} = 0$$
$$= \frac{5}{2}\left(-\frac{4\hbar^2}{\mu a^3} + \frac{e^2}{a^2}\right) \tag{52}$$
$$a = \frac{4\hbar^2}{\mu e^2} = 4a_0 \tag{53}$$

$$E^{min}_{estimado} = \frac{5}{2}\left(\frac{2\hbar^2}{\mu\left(\frac{4\hbar^2}{\mu e^2}\right)^2} - \frac{e^2}{\frac{4\hbar^2}{\mu e^2}}\right) = \frac{5}{8}\left(-\frac{\mu e^4}{2\hbar^2}\right) = \frac{5}{8}\left(-\frac{1}{2}\text{Ha}\right) \tag{54}$$

Problema 9

Estime a energia do átomo de hidrogênio a partir da função tentativa

$$\Psi(r,\theta,\phi) = \alpha\exp(-\gamma r)Y_1^0(\theta,\phi)$$

Pela normalização encontramos

$$\langle\Psi|\Psi\rangle = \int \left(Y_1^0\right)^* Y_1^0 d\Omega \int_0^{+\infty}|\alpha|^2 e^{-2\gamma r}r^2 dr \tag{55}$$
$$= 1 \tag{56}$$
$$|\alpha|^2 = 4\gamma^3 \tag{57}$$

Calculando o valor esperado do hamiltoniano

$$\begin{aligned} H\left|\Psi\right\rangle &= -\frac{\hbar^2}{2\mu r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}\left(r\alpha e^{-\gamma r}Y_1^0\right) + \frac{L^2}{2\mu r^2}\left(\alpha e^{-\gamma r}Y_1^0\right) - \frac{e^2}{r}\alpha e^{-\gamma r}Y_1^0 \\ &= \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\alpha\gamma^2 e^{-\gamma r} + \left(\frac{\hbar^2\alpha\gamma}{\mu} - e^2\alpha\right)\frac{e^{-\gamma r}}{r} + \frac{\alpha}{2\mu r^2}\hbar^2 1(1+1)e^{-\gamma r}\right)Y_1^0 \qquad (58) \\ E_{estimado} = \left\langle\Psi\right|H\left|\Psi\right\rangle &= |\alpha|^2\int\left(Y_1^0\right)^* Y_1^0 d\Omega\int_0^{+\infty} dr\, r^2 e^{-2\gamma r}\left(\frac{-\hbar^2\gamma^2}{2\mu} + \frac{\hbar^2\gamma}{\mu r} - \frac{e^2}{r} + \frac{\hbar^2}{\mu r^2}\right) \\ &= \frac{5\hbar^2\gamma^2}{2\mu} - e^2\gamma \qquad (59) \end{aligned}$$

Minimizando $E_{estimado}$

$$\begin{aligned} \frac{dE_{estimado}}{d\gamma} &= 0 \\ &= \frac{5\hbar^2\gamma}{\mu} - e^2 \qquad (60) \\ \gamma &= \frac{\mu e^2}{5\hbar^2} = \frac{1}{5a_0} \qquad (61) \end{aligned}$$

$$E^{min}_{estimado} = \frac{5\hbar^2\left(\frac{\mu e^2}{5\hbar^2}\right)^2}{2\mu} - e^2\left(\frac{\mu e^2}{5\hbar^2}\right) = -\frac{1}{10}\frac{\mu e^4}{\hbar^2} = -\frac{1}{10}\text{Ha} \qquad (62)$$

Problema 10

Estime a energia do átomo de hidrogênio a partir da função tentativa

$$\Psi(r,\theta,\phi) = \alpha r\exp(-\gamma r)Y_1^0(\theta,\phi)$$

Pela normalização encontramos

$$\begin{aligned} \left\langle\Psi|\Psi\right\rangle &= \int\left(Y_1^0\right)^* Y_1^0 d\Omega\int_0^{+\infty}|\alpha|^2 e^{-2\gamma r}r^4 dr \qquad (63) \\ &= 1 \\ |\alpha|^2 &= \frac{4\gamma^5}{3} \qquad (64) \end{aligned}$$

Calculando o valor esperado do hamiltoniano

$$H|\Psi\rangle = -\frac{\hbar^2}{2\mu r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}\left(r^2\alpha e^{-\gamma r}Y_1^0\right) + \frac{L^2}{2\mu r^2}\left(\alpha r e^{-\gamma r}Y_1^0\right) - \frac{e^2}{r}\alpha r e^{-\gamma r}Y_1^0$$
$$= \alpha Y_1^0 e^{-\gamma r}\left(\frac{2\gamma\hbar^2}{\mu} - e^2 - \frac{\hbar^2\gamma^2}{2\mu}r\right) \quad (65)$$

$$E_{estimado} = \langle\Psi|H|\Psi\rangle = |\alpha|^2\int \left(Y_1^0\right)^* Y_1^0 d\Omega \int_0^{+\infty} dr\, r^3 e^{-2\gamma r}\left(\frac{2\hbar^2\gamma}{\mu} - e^2 - \frac{\hbar^2\gamma^2}{\mu}r\right)$$
$$= \frac{\hbar^2\gamma^2}{2\mu} - \frac{1}{2}e^2\gamma \quad (66)$$

Minimizando $E_{estimado}$

$$\frac{dE_{estimado}}{d\gamma} = 0$$
$$= \frac{\hbar^2\gamma}{\mu} - \frac{e^2}{2} \quad (67)$$
$$\gamma = \frac{\mu e^2}{2\hbar^2} = \frac{1}{2a_0} \quad (68)$$

$$E_{estimado}^{min} = \frac{\hbar^2\left(\frac{\mu e^2}{2\hbar^2}\right)^2}{2\mu} - \frac{1}{2}e^2\left(\frac{\mu e^2}{2\hbar^2}\right) = -\frac{1}{8}\frac{\mu e^4}{\hbar^2} = -\frac{1}{8}\text{Ha} \quad (69)$$

Problema 11

Essa é com vocês

Problema 12

Podemos usar a mesma ideia do método variacional nesse problema, pois M é hermitiana. Se calcularmos

$$M|\Psi\rangle = \begin{bmatrix} 2 & 1 & 0.5 \\ 1 & 3 & i \\ 0.5 & -i & -2 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.5 \\ i \\ -2 \end{bmatrix} \neq \lambda|\Psi\rangle$$

vemos que o vetor tentativa não é um autovetor de M. Podemos estimar o autovalor calculando

$$\lambda_{estimado} = \frac{\langle\Psi|M|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} = \frac{\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 0.5 \\ i \\ -2 \end{bmatrix}}{1} = -2 \quad (70)$$

Mas sabemos que o menor autovalor tem que ser menor que a estimativa, pois o $|\Psi\rangle$ tentativa não é autoestado de M. De fato, o menor autovalor da matriz M é ≈ -2.26